

吸光度与光聚合动力学

李 樟

(复旦大学材料科学系, 上海)

提 要 光聚合中许多动力学“反常”现象可以用吸光度的影响来解释。体系吸光度受引发剂浓度、消光系数、体系厚度和入射光波长的影响, 因此, 这四个因素都会影响光聚合动力学。体系低吸光度时光聚合动力学与热聚合时类似, 而在高吸光度时完全不同。

关键词 光聚合、聚合动力学、引发剂、吸光度

光聚合是一种重要的聚合方法。和热聚合相比, 它有许多独特的优点。在光聚合中, 自由基的产生和聚合反应的进行可以区域定向(即限制特定的区域), 而且可以简单地通过开启和关闭光源来控制。它适于低温聚合、瞬

时聚合, 局部聚合和薄膜聚合。它的引发速度可以自由基的来源和光强来控制。这些特点已用来测定增长速度和终止速度常数的绝对值^[1], 而且在印刷和涂料工业中已广泛使用光聚合反应^[2,3]。

Recent Progress on the Investigation of Polymeric Adsorbents and Ion Exchange Resins

——Review on the Research Achievement of the Institute of Polymer Chemistry of Nankai University

HE Binglin and SHI Zuoqing

(Institute of Polymer Chemistry of Nankai University, Tianjin)

Summary In this paper, the recent progress in the Institute of Polymer Chemistry of Nankai University on the synthesis, properties and application of polymer adsorbents, ion exchange resins and complexing resins are described.

Key words Polymer adsorbent, Ion exchange resin, Complexing resin, Polymerization kinetic, Structure of porous resin

光聚合研究的一个重要方面是它的动力学^[4,5]。在许多文献报道中,已经注意到光聚合的动力学和热聚合相比,有许多“反常”之处。这些“反常”表现大致有三类:(1)引发剂指数在0~0.5之间^[6,7];(2)引发剂浓度改变时,聚合速度基本不变,即引发剂指数为0^[8,9];

(3)随引发剂浓度增加,聚合速度有一个最大值而后下降,出现负引发剂指数^[10,11]。对这些现象有过各种解释,如初级自由基终止、引发剂自淬灭、引发剂在高浓度下有阻聚作用。但是,近年来已有许多文献注意到,这些现象都与光聚合本身特点有关。用体系吸收光的特点即吸光度的情况,它们都可以得到合理的解释。

一、一般考虑

用通常的稳态处理,可以得到光聚合的聚合速度与引发剂浓度的0.5次方成正比,和热聚合时形式相似^[12]:

$$R_p = K_p [M] \left(\frac{\phi \varepsilon I_0 [S] b}{K_t} \right)^{1/2} \quad (1)$$

式中 ϕ 为量子效率, I_0 是入射光强, ε 和 $[S]$ 分别是引发剂摩尔消光系数和浓度, b 是受照射体系的反应体系厚度,有些文献研究光聚合动力学时就是这样处理的^[13,14]。

许多研究者指出,应用上式时,要假定入射光强度在通过反应器时不发生明显变化,只有反应体系几乎不吸收光或很薄时,这一假设才成立^[12]。

对大多数聚合反应来说,反应体系对光的吸收是不可忽略的,假设把光聚合体系按离光源的距离分成许多小薄层,入射光每通过一个薄层时被其中的引发剂分子吸收掉一部分,从一个薄层出来的透射光成为下一薄层的入射光,这样离光源近的表层光强就高,离光源远的深层光强则低,随着光强的降低,各个薄层吸收的光量子数不同,引发剂分解产生的初级自由基就有一个浓度梯度^[15]。这个浓度梯度又造成了各个薄层聚合速度的不同。在光聚合实验

中测得的只是表观速度,即平均聚合速度,是各薄层速度的积分^[14]。这与热聚合情况不同,在热聚合中活性中心分布是均匀的,体系中各部分的聚合速度也是均匀的。

由于光聚合体系的这种不均匀性,有许多作者^[3,12,16,17]推导了光聚合的动力学表达式,广泛接受和比较简明的是下式:

$$R_p = k_p [M] \left[\frac{\phi I_0 (1 - e^{-\varepsilon [S] b})}{k_t} \right]^{1/2} \quad (2)$$

这个式子表明,聚合速度与入射光强度 I_0 的0.5次方总是成正比,而与体系的吸光度 $A(=\varepsilon [S] b)$ 呈一个复杂的指数关系。

当体系吸光度很低(一般 $\varepsilon [S] b < 0.1$)时, $e^{-\varepsilon [S] b} \approx -\varepsilon [S] b$,得到(1)式。此时大部分入射光透过体系,光强梯度不大,体系内活性中心浓度基本是均匀的,聚合度与吸光度0.5次方成正比,动力学特征与热聚合时一致。

当体系吸光度很高(>2)时, $e^{-\varepsilon [S] b} \approx 0$,得到

$$R_p = k_p [M] (\phi I_0 / k_t)^{1/2} \quad (3)$$

即聚合速度与吸光度无关,指数为0。这时入射光在通过体系一部分时就几乎完全被吸收,离光源近的表层活性中心浓度很高,而离光源远的深层活性中心浓度非常之低。再增加体系吸光度(如增加引发剂浓度,增加聚合体系厚度)并不使聚合速度增加。

当吸光度介于上述两者之间时,聚合速度与吸光度指数关系在0~0.5之间。

光聚合中高吸光度与低吸光度动力学的差异,表明它与热聚合动力学的不同。研究这种动力学特点,可以为实际应用中选择适当的光聚合条件提供理论基础。

影响体系吸光度的因素有四:引发剂浓度、引发剂消光系数、聚合体系厚度、紫外灯辐射波长与引发剂吸收波段的匹配。本文从这四个方面对文献研究结果作一介绍。

二、引发剂浓度的影响

一些文献报道,在光聚合中,引发剂指数

要随取的浓度范围而变化,原因是浓度改变引起了吸光度的变化,这是光聚合与热聚合动力学的一个基本区别。

这种变化有三种类型。

在用O-酰基肟酮引发时^[18],低引发剂浓度即低吸光度时引发剂指数为0.5,随引发剂浓度升高,其指数降低,直到很高浓度时,指数趋于0。

茈-苯胺体系在365nm光照下引发时,吸收光的是茈,其低浓度时指数为0.5,而在高浓度时聚合度下降,出现负的引发剂指数。就是说,在高浓度下体系活性中心实际减少了,这是激发态茈的自淬灭造成的,这种自淬灭发生在高吸光度,并且由荧光光谱得到证实^[19]。在茈及其它芳烃引发聚合时,也看到高吸光度下自淬灭引起的聚合速度下降^[20]。

二苯酮-苯胺体系属于第三种类型。即使二苯酮浓度很低,即体系吸光度很低,其指数也小于0.5(为0.32),实验证明这是二苯酮提氢后生成的半吡喃醇自由基进行初级自由基链终止造成的。二苯酮浓度增加时,由于吸光度效应,引发剂指数进一步降低。在更高浓度下,发生二苯酮激发态的湮灭(也是一种激发态自淬灭),因而出现负的引发剂指数。三线态湮灭由磷光光谱的变化得到证明^[21]。

从上述分析可以看出,影响光聚合动力学主要有三个因素:初级自由基链终止,体系吸光度和激发态自淬灭。由吸光度因素带来的动力学“反常”发生在高引发剂浓度,而初级自由基链终止在低引发剂浓度时也起作用。在高吸光度下如果还发生了自淬灭,会引起聚合速度下降。

Lissi^[17]等从理论上推导认为,当吸光度 $A=2.51$ 时达到聚合速度最大值。

光聚合中吸收光的一般是引发剂,所以吸光度的影响通常只和引发剂有关。对双组分引发剂,只和吸收光的那个组分有关^[19,21]。吸光度的变化也不影响光聚合中的单体指数^[18]。

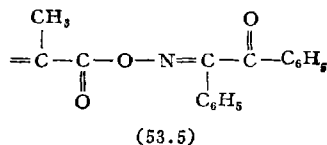
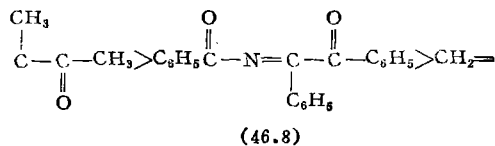
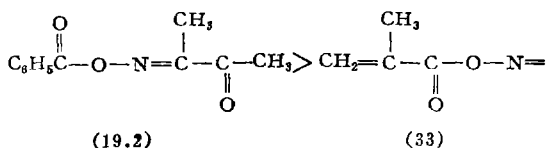
吸光度也影响聚合物的分子量。高吸光度时增加引发剂浓度并不增加受光激发的引发剂

分子数,这就相当于同样浓度的引发剂在起作用。因此,聚合物分子量也不随浓度而变化。在O-酰基肟酮引发光聚合时^[18],随引发剂浓度增加分子量先下降(符合正常动力学规律),达到高吸光度时开始“变平”,此时浓度和相同条件下聚合速度“变平”时浓度一致,在茈酮-苯胺引发光聚合时,随茈酮浓度增加看到聚合速度最大值,在相应浓度下也看到了分子量的最低值^[22]。

在热聚合时,用增加引发剂浓度来增加聚合速度和降低聚合物分子量是一个有效的方法。而对光聚合,这一方法只适于较低吸光度时。超过一定限度时,再增加其浓度并不起作用,实际是降低了引发剂效率,这时要提高聚合速度和降低分子量及应采取其它措施。

三、引发剂消光系数的影响

引发剂高浓度时出现其指数偏离0.5,这个“高浓度”的值依赖于引发剂在特定波长的消光系数^[16]。引发剂消光系数很大时,在并不太高的浓度就会出现高吸光度,出现动力学“反常”。研究不同O-酰基肟酮在365nm光照下引发丙烯腈聚合时,发现随其浓度增加,都出现聚合速度“变平”现象,但达到“变平”时浓度不同,顺序为:



与其消光系数 ϵ_{365} (如括号中数值所示)增加的顺序一致^[18]。

发生“自淬灭”的体系聚合速度出现最大

值,此时浓度也与引发剂消光系数有关。Barton等^[20]注意到不同芳烃引发丙烯腈光聚合时,出现最大聚合速度的浓度 $C_{\max}$ 不同,归之于其不同的“自淬灭”能力。Lissi等^[17]重新分析了他们的数据,把 $C_{\max}$ 和 ϵ_{313} 关联起来。 ϵ_{313} 越大, $C_{\max}$ 则越低。

在同一浓度范围内测定不同引发剂的指数时,其消光系数越大,指数就越低^[19]。这是因为消光系数大,吸光度就高,动力学指数偏离0.5就越大。对稠芳烃-苯胺引发体系(稠芳烃浓度 $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ mol/L}$),几种 ϵ_{365} 在410~7500的稠芳烃指数为0.40~0.30,而消光系数很小的菲($\epsilon_{365}=4.7$)仍满足指数为0.5。

消光系数的大小也是选择引发剂时应考虑的因素之一。它太小时需要很高的引发剂浓度才有较高的光吸收,否则光能不能充分利用。消光系数太大,在相当低浓度就会达到高吸光度,体系中只有向光的一部分区域聚合,两者对聚合都不利。

四、聚合体系厚度的影响

光聚合与热聚合不同,聚合容器的形状对它有着强烈的影响。特别是聚合体系的厚度(即光程 b)决定着体系的吸光度,因而影响着光聚合动力学。

对一个固定的引发剂,聚合体系越厚,达到高吸光度时的浓度就越低,因而出现聚合速度最大值的浓度也应越低,苯胺在内径为0.8、2.0和3.0的容器中引发聚合时,这个浓度分别是 5.0×10^{-3} 、 1.7×10^{-3} 和 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ^[21]。

如果考虑大分子自由基的扩散、典型的大分子自由基寿命是 10^{-2} s ,而扩散系数约 $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$,可以得知其位移为 10^{-4} cm 数量级,在一般聚合情况下其影响可以忽略^[17]。

聚合体系越厚,体系内活性中心浓度梯度越大,得到聚合物分子量分布就会越宽。这在蒽酮-苯胺引发体系已经看到了^[22]。

一般说来,增加体系厚度对光聚合总是不利的。离光源远的地方只有极少的光量子通过

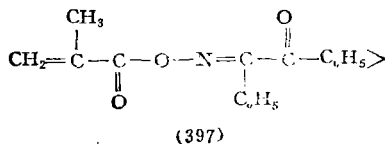
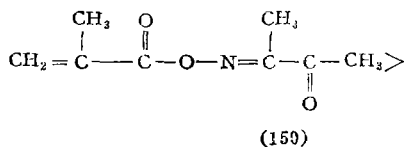
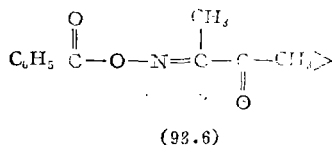
因而很难聚合,产物分子量分布也不均匀。因此,对光聚合,最好采用面积大、厚度小的体系。这是光聚合与热聚合相比的主要局限之一,也是光聚合常用于薄层聚合的原因

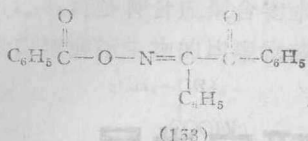
五、波长的影响

光聚合的一个重要条件是引发剂吸收波长要和光源(紫外灯)辐射波长相匹配。如果在光源的辐射波长内引发剂没有吸收,它就不能引发聚合。

有些文献已经注意到在不同波长光照时,同一体系的聚合动力学表现不同。Clarke和Shants^[23]研究了不同波长下芳香化合物引发聚合,发现大多数情况下254nm光照时比长波长光照时聚合慢,他们认为在254nm下是 $\pi\pi^*$ 激发态,长波长下是 $n\pi^*$ 激发态。其实更合理的解释是芳烃在254nm的消光系数要大得多,因而同样浓度下吸光度高得多,如果取光程 $b=0.5 \text{ cm}$,其吸光度值一般大于100^[17],此时在254nm发生自淬灭比长波长处强烈得多。

波长对光聚合动力学的影响主要由于不同波长下消光系数不同。不同的O-酰基蒽酮在313nm和365nm两个波长都有吸收,在前者消光系数大。分别用两个波长的光引发聚合时,都会出现聚合速度最大值,而在313nm的 $C_{\max}$ 都比365nm的低。用不同的O-酰基蒽酮,在313nm下 $C_{\max}$ 顺序为:





与在365nm时相比,顺序不同,却与它们在313nm的消光系数(其数值表示在括号中)增加的顺序一致^[18]。

很多光引发剂在低浓度时可以吸收紫外灯较短波长的辐射光,而在高浓度时也可以吸收长波长辐射光。这样,随着浓度变化,吸收光的波长发生变化,就给动力学带来有趣的特征。典型的例子是芳胺引发丙烯腈光聚合^[25]。当芳胺浓度较低时,只吸收313nm的光,聚合速度随浓度而增加。在芳胺浓度变得比较高时,由于发生自淬灭而使速度下降。继续增加浓度,它们又吸收了365nm的光,聚合速度再次上升。这种聚合速度的~型曲线关系,如果用热聚合规律解释,就无法理解,而用体系吸光度特点来解释,就一目了然。

这样,浓度变化对光聚合动力学的影响不仅是由于改变了在某一波长的吸光度,有时还由于是改变了吸收光的波长。引发剂浓度在很大范围内变化时,这两个因素带来动力学指数的复杂变化。表1的结果反映了苯胺引发丙烯腈光聚合时其浓度从 2×10^{-4} mol/L增至大 7×10^{-2} mol/L引起的引发剂指数变化^[23]。

表1 苯胺引发丙烯腈光聚合中引发剂指数

[苯胺] mol/L	引作用的波长 nm	苯胺指数	体系特点
$< 2 \times 10^{-4}$	313	~0.5	低引发剂浓度低吸光度
$2 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-3}$	313	0.5~0	吸光度较高,光强在体系内分布不均匀
$5 \times 10^{-3} \sim 7 \times 10^{-2}$	313	<0	在高吸光度下发生激发系自淬灭
$> 7 \times 10^{-2}$	365	0.45	低吸光度,高引发剂浓度

综上所述,吸光度是影响光聚合动力学的基本因素。在高吸光度时光聚合体系的不均匀性、活性中心不随引发剂浓度线形增加造成了光聚合与热聚合不同的动力学特征。用这一观

点可以解释光聚合动力学中许多“反常”现象,它也为实际应用中选择有利的聚合条件提供了依据。

参 考 文 献

- [1] Mahabadi, H. K., O'oriscoll, J. *Macromol. Sci. Chem.*, A, 1977, 11, 967.
- [2] Pelgrims, J., *J. Oil. Col. Chem. Assoc.*, 1978, 61, 114.
- [3] Camble, A. A., *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 1978, 59, 240.
- [4] Ledwith, A., *Pure Appl. Chem.*, 1977, 49, 431.
- [5] Oster, G., Yang, N., *Chem. Rev.*, 1968, 68, 125.
- [6] Ghosh, P., Mukhopadhyay, G., Ghosh, R., *Eur. Polym. J.*, 1980, 16, 457.
- [7] Ghosh, P., Chosh, R., *Eur. Polym. J.*, 1981, 14, 545.
- [8] Ghosh, P., Banarjee, A. N., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1974, 12, 375.
- [9] Delzenne, G. A., Laridon, U., Peeters, H., *Eur. Polym. J.*, 1970, 6, 933.
- [10] McGinniss, V. D., Provder, T., Kac, C., Gallipo, A., *Macromolecules*, 1978, 11, 393.
- [11] Ghosh, P., Mitra, P. S., Banarjee, A. N., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1973, 11, 2021.
- [12] Odian, G., "Principles of Polymerization", Second Ed., John Wiley & Sons, New York, 1981, 210.
- [13] Kubota, H., Ogiwara, Y., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1983, 28, 2485.
- [14] Kubota, H., Ogiwara, Y., *Polym. Photochem* 1984, 4, 317.
- [15] Billmeyer, F. W. Jr., "Textbook of Polymer Science", 2nd Ed., Interscience, New York, 1971, 288.
- [16] Karand, G. I. MA., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1981, 26, 3945.
- [17] Lissi, E. A., Zanocco, A., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1983, 21, 2197.
- [18] 李檀、孙猛、童伟达, 于同隐, 高等学校化学学报1981, 9, 73.
- [19] Li Tong, Cao Weixiao, Feng Xinde, *Polymer Communications*, 1985, (3) 272.
- [20] Barton, J., Hrdlovic, P., Capek, I., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1975, 13, 2671.
- [21] 李檀、曹维孝、冯新德, 中国科学(B), 1987, (7), 685.
- [22] 李檀、戴龙军, 全国高分子学术论文报告会预印集, 武汉, 1987, 76.
- [23] 李檀, 北京大学博士研究生毕业论文,
- [24] Clarke, S. R., Shanks, R. A., *J. Macromol. Sci. Chem.*, A, 1982, 13, 77.
- [25] 李檀、曹维孝、冯新德, 中国科学(B), 1987, (5), 457.

敏感性水凝胶及其应用研究进展

余锡胜 孙以实

(清华大学化工系, 北京)

提 要 本文论述了各类敏感性水凝胶的发展历史和目前研究状况以及它们的应用研究进展, 同时也对影响敏感性的凝胶结构因素和有关水凝胶敏感性相转变的物理解释作了简单介绍。

关键词 敏感性水凝胶、N-烷基丙烯酰胺、N,N'-次甲基双丙烯酰胺和丙烯酸

水凝胶的最简单定义是: 水溶胀的交联体。确切地说, 它是一种具有亲水性、但不能在水中溶解而只能在水中溶胀的化学结构、这种化学结构的核心在于在水中有交联网的存在, 这些交联网把大分子或它们的链段结合在一起, 其交联的方式有共价键交联, 也有离子键交联, 但这些交联必须在水中有足够长的稳

定性^[1]。

自从40年代以来, 各种水凝胶的物理化学已经得到了广泛的研究。最早对此作出重大贡献的是斯坦福大学的P. J. Flory^[2]。进入70年代以来, 由于光散射技术引入到凝胶基本性质的测定^[3], 使得人们对水凝胶的研究更加深入。

Absorbance and Kinetics of Photopolymerization

LI Tong

(Department of Material Science, Fudan University, Shanghai)

Summary Most of the "abnormal" kinetic behaviour in photopolymerization can be explained by absorbance effect in the system. Absorbance depends on the concentration and extinction coefficient of initiator, the thickness of the system and the wavelength of the incident light. So all the four factors will influence the kinetics of photopolymerization. In low absorbance, the kinetics of photopolymerization is similar to that of thermal polymerization, while in high absorbance, they will be quite different.

Key words Photopolymerization, Kinetics of polymerization initiator, Absorbance